

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29C 33/60, C08K 5/521, 5/19, C08G 18/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16602 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. April 1999 (08.04.99)
--	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05873

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. September 1998
(16.09.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 42 870.3 29. September 1997 (29.09.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder; und
5) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAAS, Peter [DE/DE];
Zwengenberger Strasse 43, D-42781 Haan (DE). PAUL,
Reiner [DE/DE]; Unterberg 31, D-42799 Leichlingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW,
ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES,
FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht

*Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.*

(54) Title: IMPROVED INTERNAL RELEASE AGENTS FOR PRODUCING POLYURETHANE MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERBESSERTE INTERNE TRENNMITTEL FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYURETHANFORMKÖRPERN

(57) Abstract

The invention relates to improved internal release agents with a base consisting of special ammonium or metal salts of phosphoric acid esters, ammonium salts of carboxylic acids and/or ammonium or metal salts of sulphonic acids for producing cellular or compact polyurethane moulded bodies. Said moulded bodies are optionally reinforced with glass fibres and/or natural fibres. The polyurethane moulded bodies produced according to the inventive method can be laminated or coated with other materials.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte, interne Trennmittel auf Basis von speziellen Ammonium- oder Metallsalzen von Phosphorsäureestern, Ammoniumsalzen von Carbonsäuren und/oder Ammonium- oder Metallsalzen von Sulfonsäuren für die Herstellung von zelligen oder kompakten, gegebenenfalls durch Glasfasern und/oder Naturfasern verstärkten Polyurethanformkörpern. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanformkörper können mit anderen Materialien kaschiert oder überzogen sein.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern

5 Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern, insbesondere solchen, die mit anderen Materialien kaschiert oder überzogen sind.

10 Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern, insbesondere Polyurethanschäumen, sind seit langem bekannt. So werden beispielsweise in DE-A 21 21 670, 19 53 637 und 23 07 589 Trennmittel bei der Herstellung von Schaumstoffen beschrieben, die aus Salzen von aliphatischen Carbonsäuren mit vorzugsweise primären Aminen oder Amid- oder Estergruppen enthaltenden Aminen bestehen, deren Gesamtkohlenstoffzahl mindestens 25 Kohlenstoffatome beträgt.

15 In US 4.024.088 sind u.a. Organophosphorverbindungen als interne Trennmittel erwähnt, die mindestens 8 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Weiterhin sind aus US 4.098.731 interne Trennmittel bekannt auf Basis von Metallsalzen einer Carbonsäure, Amidocarbonsäure, Phosphorsäure oder Borsäure in Kombination mit bestimmten tertiären Aminen. US 4.098.731 beschreibt ebenfalls interne Trennmittel bei
20 der Herstellung von Polyurethanformkörpern auf Basis von Salzen von Carbonsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und tertiären Aminen. Desweiteren sind aus US 4.220.727 interne Trennmittel bekannt, die u.a. bestehen aus Metallsalzen von Fettsäuren und bestimmten quaternären Aralkylammoniumsalzen. Zink-carboxylate mit
25 langkettigen Carboxylresten (8 bis 24 Kohlenstoffatomen) als interne Trennmittel sind bekannt beispielsweise aus US 4.519.965, US 4.581.386 und US 4.111.861. Darüber hinaus ist die Verwendung von höheren Fettsäureestern als Trennmittel aus US 4.130.698 bekannt.

30 Die bislang bekannten Trennmittel besitzen die verschiedensten Nachteile bei der Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern. So neigen die Metallsalze von höheren Carbonsäuren nach einiger Zeit zur Kristallisation und Gelbildung, wenn sie den Ausgangskomponenten für die Herstellung von Polyurethan-

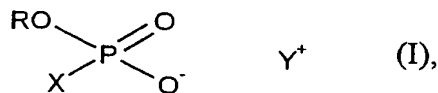
formkörpern zugesetzt werden, wodurch die Viskosität und das Fließverhalten der Polyurethanmassen nachteilig verändert werden. Bei anderen Trennmitteln, speziell bei solchen mit unpolaren oder polaren Komponenten, bildet sich wegen der häufig nicht ausreichenden Löslichkeit der Komponenten in den Polyurethanausgangsstoffen ein zweiphasiges System aus, was zu Verarbeitungsschwierigkeiten bei den Polyurethanformmassen führt.

Ein weiterer großer Nachteil der bislang bekannten internen Trennmittel ist das sogenannte Aufbauen in der Form, wodurch sich bei längeren Zyklen die Formkonturen allmählich zusetzen. Die verklebten und mit Polyurethanmassen zugesetzten feinen Formkonturen bei den verwendeten Formen können nur durch anschließendes aufwendiges Reinigen in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt werden, was natürlich eine Produktionsunterbrechung erzwingt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, interne Trennmittel zur Verfügung zu stellen, die die oben geschilderten Nachteile der bisherigen Trennmittel vermeiden und daher insgesamt ein verbessertes Eigenschaftsbild aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern bestehend aus

a) Ammonium- oder Metallsalze von Phosphorsäureestern der Formel (I)



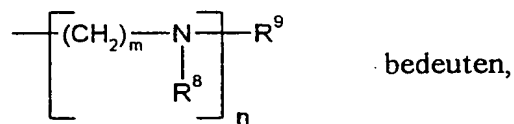
wobei

R für C₁-C₁₀-, bevorzugt C₄-C₈-Alkyl steht,

X OR¹ mit R¹ gleich R oder O⁻Y⁺ bedeutet und

Y für NH_4 und $\text{N}(\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5)$ steht, wobei R^2 bis R^5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl bedeuten, wobei der C_1 - C_{10} -Alkylrest durch OR^6 oder NR^6R^7 ein- oder mehrfach substituiert sein kann und R^6 und R^7 die Bedeutung für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl besitzen,

oder wobei R^2 bis R^5



10 worin

R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_{10} -Alkyl oder Wasserstoff stehen,

15 m eine ganze Zahl von 2 bis 4 und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten,

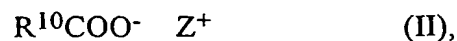
oder

20

Y für Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (Mendelejew) steht,

b) Ammoniumsalze von Carbonsäuren der Formel (II)

25



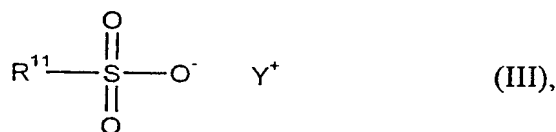
worin

R¹⁰ für Wasserstoff, C₁-C₉-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl, das gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkylgruppen substituiert sein kann, steht und

Z die Bedeutung von Y besitzt mit Ausnahme der genannten Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

und/oder

c) Ammonium- oder Metallsalze von Sulfonsäuren der Formel (III)



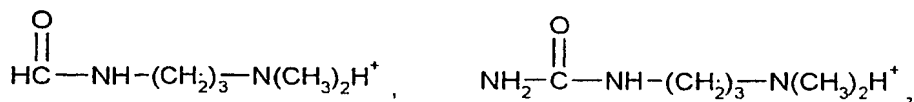
worin

R¹¹ die Bedeutung von R¹⁰ hat und Y die in Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt.

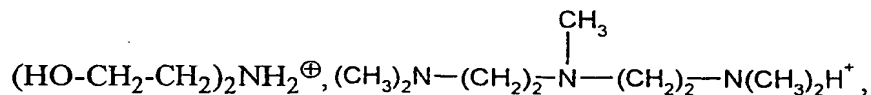
Als C₁-C₁₀-Alkylreste der obengenannten Formeln werden besonders genannt:

n-Butyl, iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, n-Propyl, iso-Propyl, Ethyl, Methyl, Nonyl, Decyl, insbesondere n- und iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl.

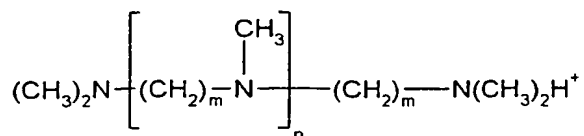
Der Rest Y der obengenannten Formel steht besonders bevorzugt für NH₄⁺, N(CH₃)₃H⁺, N(C₂H₅)₃H⁺, N(C₂H₅)₄⁺, HO-CH₂CH₂-N(CH₃)₂H⁺, NH₂(CH₂)₃N(CH₃)₂H⁺, (CH₃)₂N-(CH₂)₃-N(CH₃)₂H⁺,



CH₃O-(CH₂)₂-N(CH₃)₂H⁺, HO-CH₂-CH₂-NH₃⁺, (HO-CH₂-CH₂)₂NCH₃H⁺,



5

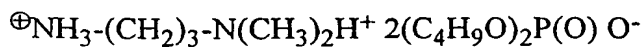
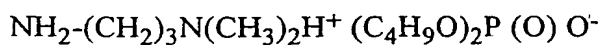
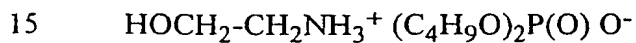
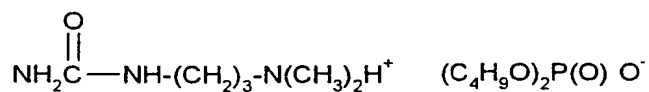
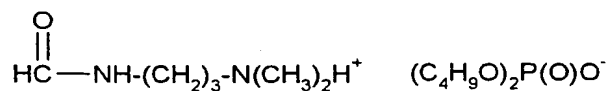


Bevorzugt steht m für eine ganze Zahl von 2 und 3 und n für 1 bis 3.

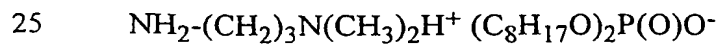
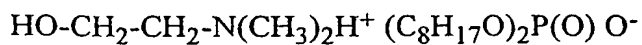
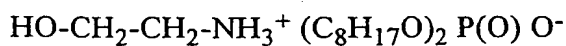
- 5 Als Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente sind insbesondere zu nennen: Lithium, Natrium, Kalium.

Als Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern sind folgende Salze besonders geeignet:

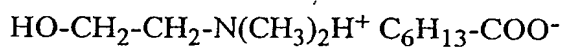
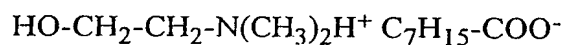
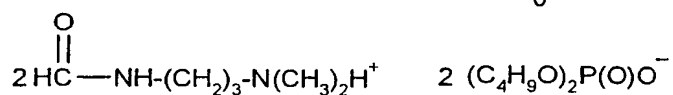
10



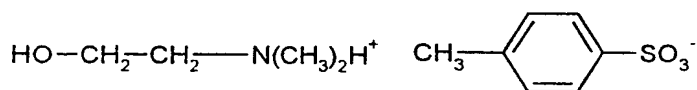
20



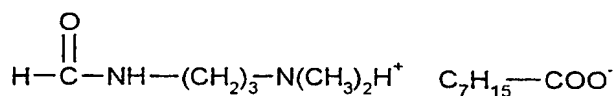
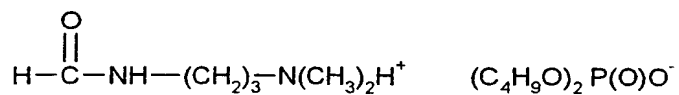
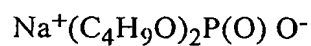
6



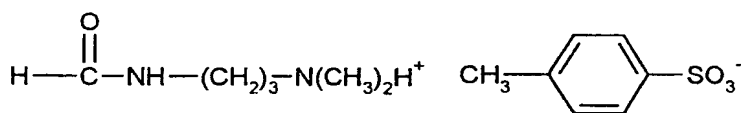
5



10

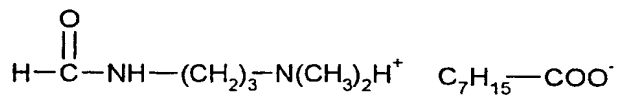
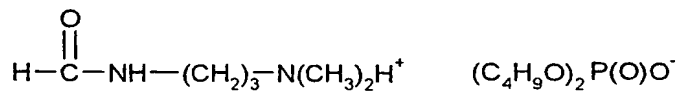


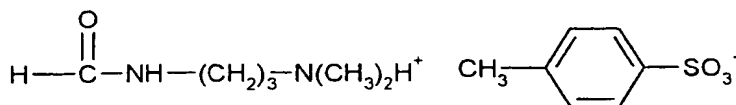
15



Ganz besonders bevorzugt sind folgende Salze:

20





Wie erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Trennmittel für die Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern.

Die Polyurethanformkörper können in üblicher Weise hergestellt werden durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten oder Polyisocyanatprepolymeren mit
- b) mindestens einer mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindung mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, gegebenenfalls in Gegenwart von Kettenverlängerern vom Molekulargewicht von 32 bis 399, wobei die Umsetzung der Komponenten a) und b) gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und/oder organischen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren sowie weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen durchgeführt werden kann.

Zusätzlich zu den obengenannten Additiven können den erhaltenen Polyurethanmassen bei der Verarbeitung noch organische sowie anorganische Füllstoffe zur Verstärkung der Formkörper zugegeben werden. Genannt seien beispielsweise Glasfasern, Wollastonit, Sisal, Flachs, Jute, Hanf und/oder Holzspäne.

Als Stabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein kurzkettiges Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 sowie US-PS 2 917 480 beschrieben.

Als Katalysatoren sind z.B. zu nennen: tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendi-

amin, Pentamethyl-diethylentriamin und höhere Homologe (DE-A 2 624 527 und 2 624 528), 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazin, Bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazine, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandimin, N,N-Dimethyl- β -phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, monocyclische und bicyclische Amidine sowie Bis-(dialkylamino)-alkyl-ether wie 2,2-Bis-(dimethylaminoethyl)-ether, jedoch auch Metallcarboxylate wie Kaliumacetat oder Kaliumoctoat.

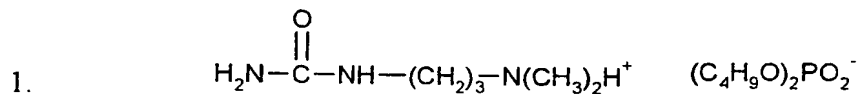
Als Katalysatoren können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, verwendet werden. Als organische Zinnverbindungen kommen neben schwefelhaltigen Verbindungen, wie Di-n-octyl-zinnmercaptid, vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren, wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat oder Dioctylzinndiacetat, in Betracht.

Um beispielsweise zellige Polyurethanformkörper zu erhalten, kann die Umsetzung der Komponente a) mit der Komponente b) wie erwähnt mit Wasser und/oder organischen Treibmitteln durchgeführt werden. Als organische Treibmittel kommen alle bekannten Treibmittel in Frage, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, c-Pentan und iso-Pentan, sowie fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrafluorethan und Monofluordichlorethan.

Als Polyisocyanate oder Polyisocyanatprepolymere (Komponente a)) kommen die bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, vorzugsweise die aromatischen, mehrwertigen Isocyanate in Frage, wie sie beispielsweise in EP-A 364 858 genannt sind. Besonders geeignet sind die Toluylendiisocyanate und die Diphenylmethandiisocyanate, deren Modifizierungsprodukte oder ihre entsprechenden Prepolymere, die durch Urethan-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid- oder Uretidion-Gruppen modifiziert sein können. Insbesondere werden als aromatische Polyisocyanate genannt: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder Roh-Methyldiisocyanat-Typen.

Die Herstellung entsprechender Naturfasermatten- bzw. Glasfasermatten- verstärkter PUR-Formkörpern aus blähmittelfreien oder fast blähmittelfreien PUR-Reaktionsgemischen erfolgt nach dem Formpreßverfahren bei Werkzeugtemperaturen von ca. 95 bis 135°C.

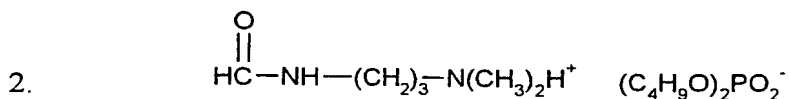
Wie bereits zuvor erwähnt, bewirken die erfindungsgemäßen Trennmittel ein hervorragendes Trennvermögen, ein gutes Fließ- und Tränkungsverhalten bei den Einsatzkomponenten a) und b) zur Herstellung der Polyurethanmassen und neigen nicht zum Aufbau in der Form, d.h. eine Verschmutzung der Form durch sich absetzende Polyurethanmassen wird vermieden.

BeispieleBeschreibung der Rohstoffe5 **1) Erfindungsgemäße Trennkomponenten (TK)**

10 Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 145 g (1 mol) 3-Dimethylaminopropylharnstoff bei 30°C:

Säurezahl: 158 mg KOH/g

Fp.: 105°C



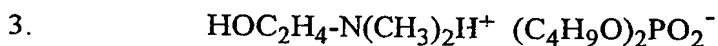
15

Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 130 g (1 mol) 3-Dimethylaminopropylformamid bei 30°C:

Säurezahl: 165 mg KOH/g

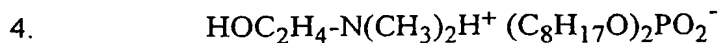
Fp.: 35°C

20



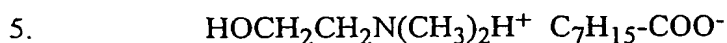
Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

25 Säurezahl: 187 mg KOH/g



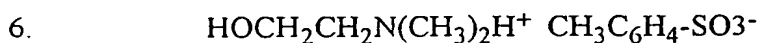
Aus 322 g (1 mol) Bis-2-ethylhexylphosphat durch Zutropfen von 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

5 Säurezahl: 135 mg KOH/g



Aus 144 g (1 mol) 2-Ethylhexansäure und 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

10 Säurezahl: 240 mg KOH/g



Aus 172 g (1 mol) 4-Methylbenzolsulfonsäure und 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

15 Säurezahl: 213 mg KOH/g

II) Polyole

20 Polyol 1

Polyetherpolyol der OH-Zahl 470, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 80 Gew.-Teilen Zucker, 15 Gew.-Teilen Propylenglycol und 5 Gew.-Teilen Wasser.

25 Polyol 2

Polyetherpolyol der OH-Zahl 380, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 45 Gew.-Teilen Zucker, 50 Gew.-Teilen Diethylenglycol, 5 Gew.-Teilen Wasser.

30 Polyol 3

Polyetherpolyol der OH-Zahl 865, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Trimethylolpropan.

Polyol 4

Polyetherpolyol der OH-Zahl 515, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Propylenglycol.

5 Polyol 5

Polyetherpolyol der OH-Zahl 475, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 80 % Zucker und 20 % Propylenglycol.

Polyol 6

10 Polyetherpolyol der OH-Zahl 1000, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Trimethylolpropan.

Polyol 7

15 Polyetherpolyol der OH-Zahl 640, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Ethylendiamin als Starter.

Polyol 8

20 Polyetherpolyol der OH-Zahl 480, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Ethylendiamin als Starter.

Polyol 9

Polyetherpolyol der OH-Zahl 42, hergestellt durch Addition von 86 % Propylenoxid und 14 % Ethylenoxid an Propylenglycol als Starter.

25 III Polyisocyanate

Polyisocyanat, hergestellt durch Umsetzung von Fettsäurepolyester C der DE-OS 2 307 589 zum Prepolymer gemäß Beispiel 1 der DE-OS 2 307 589 mit einem NCO-Gehalt von 28,4 %.

Ausführungsbeispiele

Die Reaktionskomponenten wurden zur Herstellung von dünnwandigen Verkleidungsteilen und Plattenmustern eingesetzt. Die Fertigung erfolgte unter den üblichen PUR-Verarbeitungsbedingungen.

Die Rohstofftemperaturen bei der Verarbeitung lagen zwischen 25 und 30°C.

Rezeptur 1

Polyol 1	40	Gew.-Teile
Polyol 2	50	"
Polyol 3	10	"
Komp. TK 1	10	"
Dibutylzinndi- laurat (DBTDL)	0,15	"
K-Acetat (25 %ig in DEG)	0,5	"
Polyisocyanat 1	129	"

Ca. 250 g der Rezeptur 1 wurden beidseitig auf eine Naturfasermatte aus Sisal/Flachs (1:1) vom Flächengewicht 1000 g/m² aufgebracht und dann in einer Stahlform mit einer Fläche von ca. 1 m² bei einer Temperatur von 125-135°C 60-80 sec. auf eine Wandstärke von 1,8-2 mm verpreßt.

Nach Öffnen der Form war das Formteil ohne Entformungshilfen zu entnehmen. Es wurden mehr als 250 Entformungen ohne sichtbaren Formaufbau durchgeführt, eine Trennung war bei der ersten Entformung gegeben.

Rezeptur 2

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 2 verwendet und entsprechend verarbeitet.

Das Formteil verließ die Form mit der ersten Entformung problemlos, es war kein stofflicher Aufbau in der Form nach längerem Produktionslauf festzustellen.

5 **Rezeptur 3**

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 8 Gew.-Teile Komponente TK 3 gelöst und entsprechend verarbeitet.

10 Das Verkleidungsteil verließ die Form problemlos, ein stofflicher Aufbau in der Form war auch nach längerer Laufzeit nicht festzustellen.

Rezeptur 4

15 Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 8 Gew.-Teile Komponente TK 4 verwendet.

Das Formteil trennte etwas ungünstiger aus dem Werkzeug als bei Rezeptur 3, ein Aufbau war nach längerem Produktionslauf nicht feststellbar.

20

Rezeptur 5

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 5 verwendet.

25

Die Türverkleidung verließ das Werkzeug von Anfang an problemlos, ein Aufbau war nach längerer Fertigungsdauer nicht festzustellen.

Rezeptur 6

30

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 6 verwendet.

Die Türverkleidung verließ das Werkzeug problemlos, ein Werkzeugaufbau in der Form war nach längerer Laufzeit nicht feststellbar.

Die guten Verarbeitungseigenschaften der o.a. Rezepturvarianten wurden dadurch unterstrichen, daß in Formen mit teilweisem Aufbau bedingt durch den Einsatz von Rezepturen auf Basis konventioneller interner Trennmittelkompositionen, sofort eine gute Trennungswirkung gegeben war und der Aufbau im Laufe der weiteren Fertigung verschwand.

Weiterhin vorteilhaft war die problemlose Verklebung von Befestigungselementen und Inserts aus Kunststoff. Diese wurden in das Werkzeug eingelegt und während der Formpressung mit der PUR-Matrix verbunden. Abreißtests belegten gute Haftungsergebnisse mit kohäsivem Bruchverhalten.

Alle Formulierungen waren für mindestens 6 Monate lagerstabil und ohne Reaktivitätsabfall.

Verwendete man in den Formulierungen 1 bis 6 gemäß US-PS 4 585 803, Beispiel 3, als Trennmittel 5 Teile Zinkstearat, gelöst in 5 Teile Amin 5 als Löslichkeitsvermittler, so erhielt man zunächst eine klare Lösung, die jedoch innerhalb einer Woche eintrübte, gelierte und in der Viskosität stark anstieg. Sie ließ sich wesentlich schlechter verarbeiten und auf die verwendeten Naturfasermatten auftragen. Auch das Fließverhalten bzw. Durchtränken der Naturfasermatten beim Preßvorgang wurde negativ beeinflusst.

Rezeptur 7

Polyol 3	30	Gew.-Teile
Polyol 6	20	"
Polyol 9	33,5	"
Polyurax SR 242 (Fa. OSi)	2,3	"
Thancat AN 10 (Fa. Air Products)	1,3	"
Essigsäure	0,3	"
Wasser	1,4	"
Baydur Schwarzpaste DN (Fa. Bayer AG)	3,3	"
Komponente TK 4	8	"
Polyisocyanat I	154	"

5 Die Rezeptur wurde unter den für die Verarbeitung von Polyurethanrohstoffen üblichen Bedingungen in eine Stahlform der Größe 600 x 1000 x 3 mm eingebracht, die eine Glasmatte des Flächengewichts 600 g/m² als Einlage enthält. Die Werkzeugtemperatur betrug ca. 75°C. Es resultierte eine Gesamtrohdichte von 950 kg/m³. Die Entformungszeit betrug 120 sec.

10 Die Formteile waren problemlos mit dem ersten Teil aus der geöffneten Form zu entnehmen, ohne daß es nach größeren Entformungszahlen zu einem Produktaufbau in der Form kam.

Rezeptur 8

15

Formulierung analog 7, wobei Komponente TK 4 gegen 8 Gew.-Teile durch Erwärmen aufgelöste Komponente TK 1 ausgetauscht wurde.

20 Die Platte fiel beim Öffnen aus der Form. Ein Aufbau in der Form durch sich allmählich festsetzende Rohstoffe war auch bei hohen Stückzahlen nicht zu beobachten.

Die Nachverarbeitung der hergestellten Formteile, wie Ausschäumen von halbharten PUR-Schaumstoffsystemen, Aufkaschieren von Folien und Dekoren, z.B. auf Basis

von ABS, PVC, TPO und gesperrten Textilien sowie Verkleben mit geeigneten 2K-PUR-Klebstoffen gelang ohne aufwendige Nachbehandlung problemlos.

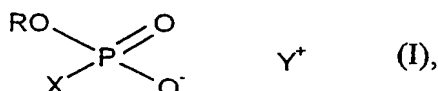
5 Nach dem Verfahren lassen sich Automobilaußen- und Innenteile wie Türverkleidungen, Sitzschalen sowie Wannen, A-, B-, C-Säulenverkleidungen, Hutablagen, Kofferraumabdeckungen, Schiebedachkassetten, Instrumententafelträger und Motorraumverkapselungen fertigen.

Patentansprüche

1. Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern bestehend aus

5

- a) Ammonium- oder Metallsalze von Phosphorsäureestern der Formel (I)



10

wobei

R für C₁-C₁₀-Alkyl steht,

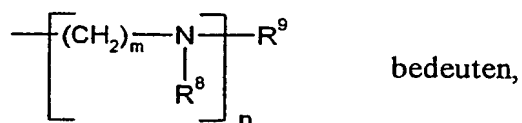
X OR¹ mit R¹ gleich R oder O-Y⁺ bedeutet und

15

Y für NH₄ und N(R², R³, R⁴, R⁵) steht, wobei R² bis R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten, wobei der C₁-C₁₀-Alkylrest durch OR⁶ oder NR⁶R⁷ ein- oder mehrfach substituiert sein kann und R⁶ und R⁷ die

20

oder wobei R² bis R⁵



25

worin

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₁₀-Alkyl oder Wasserstoff stehen und

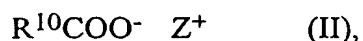
m eine ganze Zahl von 2 bis 4 und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten,

5 oder

Y für Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (Mendelejew) steht,

10 b) Ammoniumsalze von Carbonsäuren der Formel (II)



worin

15

R^{10} für Wasserstoff, C_1 - C_9 -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls durch C_1 - C_3 -Alkylgruppen substituiert sein kann, steht und

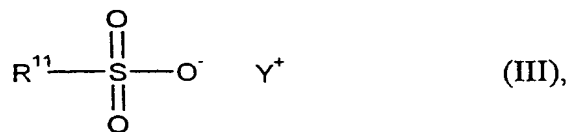
20

Z die Bedeutung für Y besitzt mit Ausnahme der genannten Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

und/oder

25

c) Ammonium- oder Metallsalze von Sulfonsäuren der Formel (III)



30

worin

R^{11} die Bedeutung von R^{10} besitzt und Y die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat.

- 5 2. Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennmittel in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Reaktivkomponente b), eingesetzt werden.
- 10 3. Verwendung der internen Trennmittel nach Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von durch Glasfasern und/oder Naturfasern verstärkten Polyurethanformkörpern.



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29C 33/60, C08K 5/521, 5/19, C08G 18/00</p>	<p>A3</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16602</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. April 1999 (08.04.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05873</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. September 1998 (16.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 42 870.3 29. September 1997 (29.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAAS, Peter [DE/DE]; Zwengenberger Strasse 43, D-42781 Haan (DE); PAUL, Reiner [DE/DE]; Unterberg 31, D-42799 Leichlingen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> <p>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 17. Juni 1999 (17.06.99)</p>	

(54) Title: IMPROVED INTERNAL RELEASE AGENTS FOR PRODUCING POLYURETHANE MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERBESSERTE, INTERNE TRENNMITTEL FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYURETHANFORMKÖRPERN

(57) Abstract

The invention relates to improved internal release agents with a base consisting of special ammonium or metal salts of phosphoric acid esters, ammonium salts of carboxylic acids and/or ammonium or metal salts of sulphonic acids for producing cellular or compact polyurethane moulded bodies. Said moulded bodies are optionally reinforced with glass fibres and/or natural fibres. The polyurethane moulded bodies produced according to the inventive method can be laminated or coated with other materials.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte, interne Trennmittel auf Basis von speziellen Ammonium- oder Metallsalzen von Phosphorsäureestern, Ammoniumsalzen von Carbonsäuren und/oder Ammonium- oder Metallsalzen von Sulfonsäuren für die Herstellung von zelligen oder kompakten, gegebenenfalls durch Glasfasern und/oder Naturfasern verstärkten Polyurethanformkörpern. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanformkörper können mit anderen Materialien kaschiert oder überzogen sein.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 98/05873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B29C33/60 C08K5/521 C08K5/19 C08G18/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 329 388 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 23 August 1989 see page 3, line 7 - line 16 ---	1-3
A	US 5 389 708 A (KUSUMOTO MASAHIKO ET AL) 14 February 1995 see abstract; claim 1 ---	1-3
A	US 4 876 019 A (MEYER LOUIS W ET AL) 24 October 1989 see claim 1 ---	1-3
A	US 4 220 727 A (GODLEWSKI ROBERT E) 2 September 1980 cited in the application see claim 1 -----	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 January 1999

Date of mailing of the international search report

19.04.99

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

ATTALLA G.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 98/05873

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claim no.: 1 (alternative a)) to 3
2. Claim no.: 1 (alternative b)) to 3
3. Claim no.: 1 (alternative c)) to 3

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claim No.: 1 (alternative a) to 3

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05873

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0329388	A	23-08-1989	AU 2998489 A	17-08-1989
			CA 1320806 A	03-08-1993
			CN 1036269 A, B	11-10-1989
			DE 68919095 D	08-12-1994
			DE 68919095 T	01-06-1995
			JP 1302202 A	06-12-1989
			JP 2725707 B	11-03-1998
			US 5594088 A	14-01-1997
			US 5753730 A	19-05-1998

US 5389708	A	14-02-1995	AU 659522 B	18-05-1995
			AU 3211593 A	05-08-1993
			DE 69309974 D	28-05-1997
			DE 69309974 T	18-12-1997
			EP 0553801 A	04-08-1993
			JP 5306320 A	19-11-1993
			KR 9607268 B	30-05-1996

US 4876019	A	24-10-1989	CA 1269774 A	29-05-1990
			US 5182034 A	26-01-1993
			US 5045591 A	03-09-1991
			US 5051466 A	24-09-1991
			US 5043382 A	27-08-1991
			AU 572829 B	19-05-1988
			AU 2654384 A	10-09-1984
			BR 8405490 A	20-02-1985
			DE 3486289 D	21-04-1994
			DE 3486289 T	07-07-1994
			EP 0119471 A	26-09-1984
			GB 2144136 A, B	27-02-1985
			JP 1092268 A	11-04-1989
			JP 6037590 B	18-05-1994
			JP 6037589 B	18-05-1994
			JP 63270722 A	08-11-1988
			JP 60500418 T	28-03-1985
			JP 63052056 B	17-10-1988
			MX 168172 B	07-05-1993
			WO 8403288 A	30-08-1984
			US 5008033 A	16-04-1991
			US 5011647 A	30-04-1991
			US 5164143 A	17-11-1992
			ZA 8401145 A	30-10-1985

US 4220727	A	02-09-1980	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. rationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05873

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B29C33/60 C08K5/521 C08K5/19 C08G18/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B29C C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 329 388 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 23. August 1989 siehe Seite 3, Zeile 7 - Zeile 16	1-3
A	US 5 389 708 A (KUSUMOTO MASAHIKO ET AL) 14. Februar 1995 siehe Zusammenfassung; Anspruch 1	1-3
A	US 4 876 019 A (MEYER LOUIS W ET AL) 24. Oktober 1989 siehe Anspruch 1	1-3
A	US 4 220 727 A (GODLEWSKI ROBERT E) 2. September 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11. 9. 04. 99

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

ATTALLA G.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/ 05873

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Anspruch: 1 (Alternative a)) bis 3
2. Anspruch: 1 (Alternative b)) bis 3
3. Anspruch: 1 (Alternative c)) bis 3

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
- ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Anspruch 1 (Alternative a)) bis 3

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05873

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0329388 A	23-08-1989	AU 2998489 A	17-08-1989
		CA 1320806 A	03-08-1993
		CN 1036269 A,B	11-10-1989
		DE 68919095 D	08-12-1994
		DE 68919095 T	01-06-1995
		JP 1302202 A	06-12-1989
		JP 2725707 B	11-03-1998
		US 5594088 A	14-01-1997
		US 5753730 A	19-05-1998
US 5389708 A	14-02-1995	AU 659522 B	18-05-1995
		AU 3211593 A	05-08-1993
		DE 69309974 D	28-05-1997
		DE 69309974 T	18-12-1997
		EP 0553801 A	04-08-1993
		JP 5306320 A	19-11-1993
		KR 9607268 B	30-05-1996
US 4876019 A	24-10-1989	CA 1269774 A	29-05-1990
		US 5182034 A	26-01-1993
		US 5045591 A	03-09-1991
		US 5051466 A	24-09-1991
		US 5043382 A	27-08-1991
		AU 572829 B	19-05-1988
		AU 2654384 A	10-09-1984
		BR 8405490 A	20-02-1985
		DE 3486289 D	21-04-1994
		DE 3486289 T	07-07-1994
		EP 0119471 A	26-09-1984
		GB 2144136 A,B	27-02-1985
		JP 1092268 A	11-04-1989
		JP 6037590 B	18-05-1994
		JP 6037589 B	18-05-1994
		JP 63270722 A	08-11-1988
		JP 60500418 T	28-03-1985
		JP 63052056 B	17-10-1988
		MX 168172 B	07-05-1993
		WO 8403288 A	30-08-1984
		US 5008033 A	16-04-1991
		US 5011647 A	30-04-1991
		US 5164143 A	17-11-1992
		ZA 8401145 A	30-10-1985
US 4220727 A	02-09-1980	KEINE	



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : • B29C 33/60, C08K 5/521, 5/19, C08G 18/00		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16602
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	8. April 1999 (08.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05873 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. September 1998 (16.09.98) (30) Prioritätsdaten: 197 42 870.3 29. September 1997 (29.09.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAAS, Peter [DE/DE]; Zwengenberger Strasse 43, D-42781 Haan (DE). PAUL, Reiner [DE/DE]; Unterberg 31, D-42799 Leichlingen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 17. Juni 1999 (17.06.99)	
(54) Title: IMPROVED INTERNAL RELEASE AGENTS FOR PRODUCING POLYURETHANE MOULDED BODIES			
(54) Bezeichnung: VERBESSERTE, INTERNE TRENNMITTEL FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYURETHANFORMKÖRPERN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to improved internal release agents with a base consisting of special ammonium or metal salts of phosphoric acid esters, ammonium salts of carboxylic acids and/or ammonium or metal salts of sulphonic acids for producing cellular or compact polyurethane moulded bodies. Said moulded bodies are optionally reinforced with glass fibres and/or natural fibres. The polyurethane moulded bodies produced according to the inventive method can be laminated or coated with other materials.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte, interne Trennmittel auf Basis von speziellen Ammonium- oder Metallsalzen von Phosphorsäureestern, Ammoniumsalzen von Carbonsäuren und/oder Ammonium- oder Metallsalzen von Sulfonsäuren für die Herstellung von zelligen oder kompakten, gegebenenfalls durch Glasfasern und/oder Naturfasern verstärkten Polyurethanformkörpern. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanformkörper können mit anderen Materialien kaschiert oder überzogen sein.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern

5 Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern, insbesondere solchen, die mit anderen Materialien kaschiert oder überzogen sind.

10 Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern, insbesondere Polyurethanschäumen, sind seit langem bekannt. So werden beispielsweise in DE-A 21 21 670, 19 53 637 und 23 07 589 Trennmittel bei der Herstellung von Schaumstoffen beschrieben, die aus Salzen von aliphatischen Carbonsäuren mit vorzugsweise primären Aminen oder Amid- oder Estergruppen enthaltenden Aminen bestehen, deren Gesamtkohlenstoffzahl mindestens 25 Kohlenstoffatome beträgt.

15 In US 4.024.088 sind u.a. Organophosphorverbindungen als interne Trennmittel erwähnt, die mindestens 8 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Weiterhin sind aus US 4.098.731 interne Trennmittel bekannt auf Basis von Metallsalzen einer Carbonsäure, Amidocarbonsäure, Phosphorsäure oder Borsäure in Kombination mit bestimmten tertiären Aminen. US 4.098.731 beschreibt ebenfalls interne Trennmittel bei
20 der Herstellung von Polyurethanformkörpern auf Basis von Salzen von Carbonsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und tertiären Aminen. Desweiteren sind aus US 4.220.727 interne Trennmittel bekannt, die u.a. bestehen aus Metallsalzen von Fettsäuren und bestimmten quaternären Aralkylammoniumsalzen. Zink-carboxylate mit
25 langkettigen Carboxylresten (8 bis 24 Kohlenstoffatomen) als interne Trennmittel sind bekannt beispielsweise aus US 4.519.965, US 4.581.386 und US 4.111.861. Darüber hinaus ist die Verwendung von höheren Fettsäureestern als Trennmittel aus US 4.130.698 bekannt.

30 Die bislang bekannten Trennmittel besitzen die verschiedensten Nachteile bei der Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern. So neigen die Metallsalze von höheren Carbonsäuren nach einiger Zeit zur Kristallisation und Gelbildung, wenn sie den Ausgangskomponenten für die Herstellung von Polyurethan-

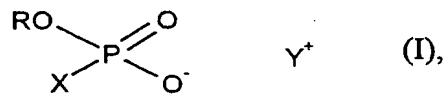
formkörpern zugesetzt werden, wodurch die Viskosität und das Fließverhalten der Polyurethanmassen nachteilig verändert werden. Bei anderen Trennmitteln, speziell bei solchen mit unpolaren oder polaren Komponenten, bildet sich wegen der häufig nicht ausreichenden Löslichkeit der Komponenten in den Polyurethanausgangsstoffen ein zweiphasiges System aus, was zu Verarbeitungsschwierigkeiten bei den Polyurethanformmassen führt.

Ein weiterer großer Nachteil der bislang bekannten internen Trennmittel ist das sogenannte Aufbauen in der Form, wodurch sich bei längeren Zyklen die Formkonturen allmählich zusetzen. Die verklebten und mit Polyurethanmassen zugesetzten feinen Formkonturen bei den verwendeten Formen können nur durch anschließendes aufwendiges Reinigen in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt werden, was natürlich eine Produktionsunterbrechung erzwingt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, interne Trennmittel zur Verfügung zu stellen, die die oben geschilderten Nachteile der bisherigen Trennmittel vermeiden und daher insgesamt ein verbessertes Eigenschaftsbild aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern bestehend aus

a) Ammonium- oder Metallsalze von Phosphorsäureestern der Formel (I)



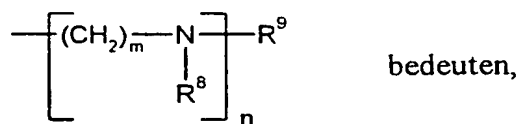
wobei

R für C₁-C₁₀-, bevorzugt C₄-C₈-Alkyl steht,

X OR¹ mit R¹ gleich R oder O⁻Y⁺ bedeutet und

Y für NH_4 und $\text{N}(\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5)$ steht, wobei R^2 bis R^5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl bedeuten, wobei der C_1 - C_{10} -Alkylrest durch OR^6 oder NR^6R^7 ein- oder mehrfach substituiert sein kann und R^6 und R^7 die Bedeutung für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl besitzen,

oder wobei R^2 bis R^5



worin

R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_{10} -Alkyl oder Wasserstoff stehen,

m eine ganze Zahl von 2 bis 4 und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten,

oder

Y für Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (Mendelejew) steht,

b) Ammoniumsalze von Carbonsäuren der Formel (II)



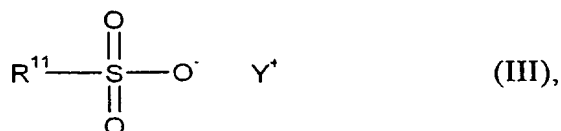
worin

R^{10} für Wasserstoff, C_1 - C_9 -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls durch C_1 - C_3 -Alkylgruppen substituiert sein kann, steht und

Z die Bedeutung von Y besitzt mit Ausnahme der genannten Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

und/oder

c) Ammonium- oder Metallsalze von Sulfonsäuren der Formel (III)



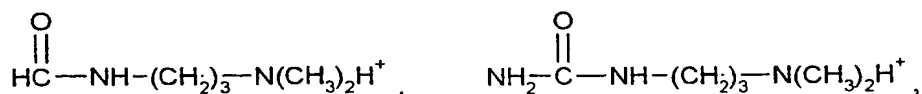
worin

R^{11} die Bedeutung von R^{10} hat und Y die in Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt.

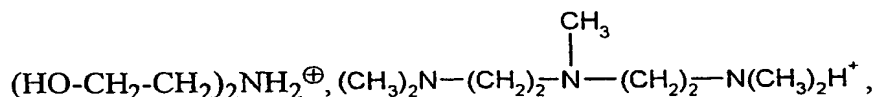
Als C_1 - C_{10} -Alkylreste der obengenannten Formeln werden besonders genannt:

n-Butyl, iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, n-Propyl, iso-Propyl, Ethyl, Methyl, Nonyl, Decyl, insbesondere n- und iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl.

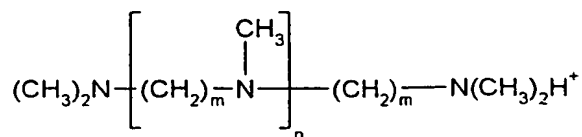
Der Rest Y der obengenannten Formel steht besonders bevorzugt für NH_4^+ , $N(CH_3)_3H^+$, $N(C_2H_5)_3H^+$, $N(C_2H_5)_4^+$, $HO-CH_2CH_2-N(CH_3)_2H^+$, $NH_2(CH_2)_3N(CH_3)_2H^+$, $(CH_3)_2N-(CH_2)_3-N(CH_3)_2H^+$,



$CH_3O-(CH_2)_2-N(CH_3)_2H^+$, $HO-CH_2-CH_2-NH_3^+$, $(HO-CH_2-CH_2)_2NCH_3H^+$,



5

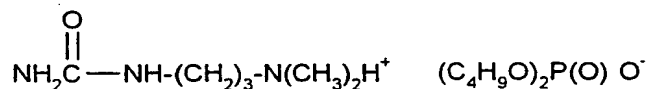
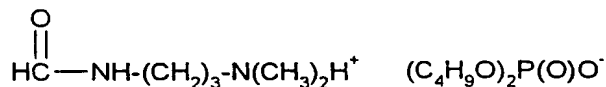


Bevorzugt steht m für eine ganze Zahl von 2 und 3 und n für 1 bis 3.

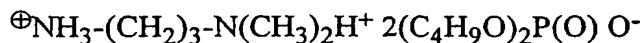
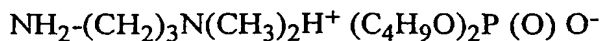
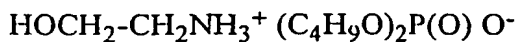
- 5 Als Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente sind insbesondere zu nennen: Lithium, Natrium, Kalium.

Als Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern sind folgende Salze besonders geeignet:

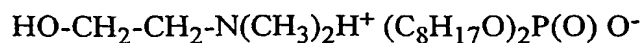
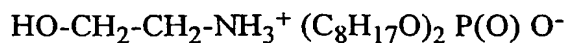
10



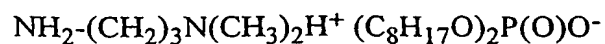
15



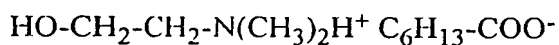
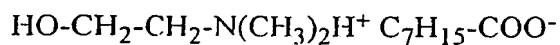
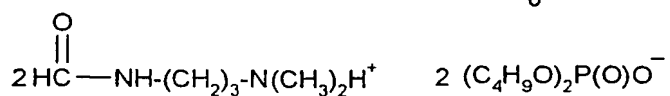
20



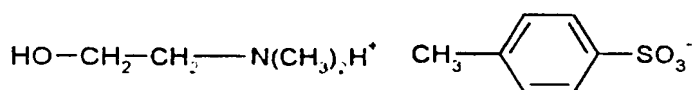
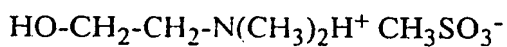
25



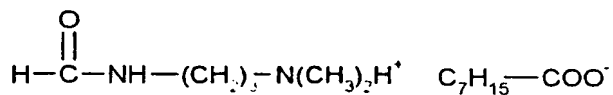
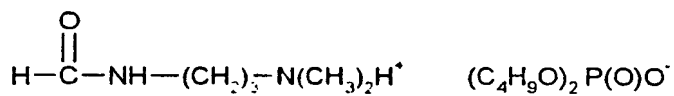
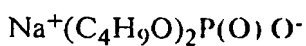
6



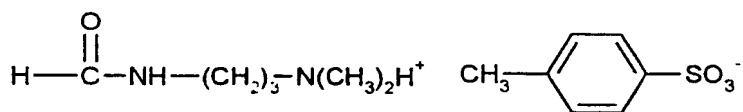
5



10

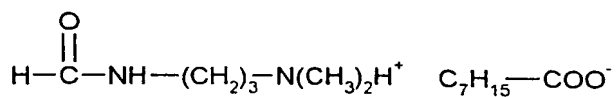
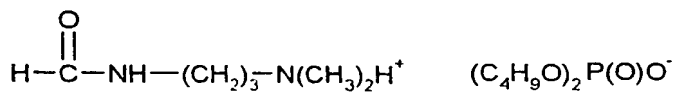


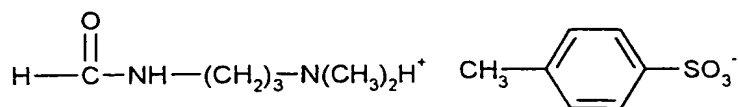
15



Ganz besonders bevorzugt sind folgende Salze:

20





Wie erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Trennmittel für die Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern.

Die Polyurethanformkörper können in üblicher Weise hergestellt werden durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten oder Polyisocyanatprepolymeren mit
- b) mindestens einer mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindung mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, gegebenenfalls in Gegenwart von Kettenverlängerern vom Molekulargewicht von 32 bis 399, wobei die Umsetzung der Komponenten a) und b) gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und/oder organischen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren sowie weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen durchgeführt werden kann.

Zusätzlich zu den obengenannten Additiven können den erhaltenen Polyurethanmassen bei der Verarbeitung noch organische sowie anorganische Füllstoffe zur Verstärkung der Formkörper zugegeben werden. Genannt seien beispielsweise Glasfasern, Wollastonit, Sisal, Flachs, Jute, Hanf und/oder Holzspäne.

Als Stabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein kurzketziges Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 sowie US-PS 2 917 480 beschrieben.

Als Katalysatoren sind z.B. zu nennen: tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendi-

amin, Pentamethyl-diethylentriamin und höhere Homologe (DE-A 2 624 527 und 2 624 528), 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazin, Bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazine, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandimin, N,N-Dimethyl- β -phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, monocyclische und bicyclische Amidine sowie Bis-(dialkylamino)-alkyl-ether wie 2,2-Bis-(dimethylaminoethyl)-ether, jedoch auch Metallcarboxylate wie Kaliumacetat oder Kaliumoctoat.

Als Katalysatoren können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, verwendet werden. Als organische Zinnverbindungen kommen neben schwefelhaltigen Verbindungen, wie Di-n-octyl-zinnmercaptid, vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren, wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat oder Dioctylzinndiacetat, in Betracht.

Um beispielsweise zellige Polyurethanformkörper zu erhalten, kann die Umsetzung der Komponente a) mit der Komponente b) wie erwähnt mit Wasser und/oder organischen Treibmitteln durchgeführt werden. Als organische Treibmittel kommen alle bekannten Treibmittel in Frage, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, c-Pentan und iso-Pentan, sowie fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrafluorethan und Monofluordichlorethan.

Als Polyisocyanate oder Polyisocyanatprepolymere (Komponente a)) kommen die bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, vorzugsweise die aromatischen, mehrwertigen Isocyanate in Frage, wie sie beispielsweise in EP-A 364 858 genannt sind. Besonders geeignet sind die Toluylendiisocyanate und die Diphenylmethandiisocyanate, deren Modifizierungsprodukte oder ihre entsprechenden Prepolymere, die durch Urethan-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid- oder Uretidion-Gruppen modifiziert sein können. Insbesondere werden als aromatische Polyisocyanate genannt: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder Roh-Methyl-diisocyanat-Typen.

Als Reaktionskomponente b) eignen sich insbesondere Polyole oder Polyolgemische, die eine OH-Zahl von 20 bis 1800 aufweisen, wobei eine mittlere OH-Zahl von insgesamt 300 bis 900 eingestellt wird. Die Einzelkomponenten b) besitzen ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 10 000.

Insbesondere bewährt haben sich Polyole aus der Gruppe der Polyether- und Polyesterpolyole, wie sie durch Addition von Alkylenoxid, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid, an multifunktionellen Startern, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit, Ethylendiamin oder durch Kondensation von Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, mit überwiegend bifunktionellen Hydroxykomponenten, wie Ethylenglycol, Propylenglycol und Diethylenglycol, erhalten werden.

Als Kettenverlängerer, die zusammen mit der Komponente b) bei der Umsetzung eingesetzt werden können, eignen sich insbesondere Verbindungen mit Molekulargewichten von 32 bis 399. Genannt seien: Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Addukte aus Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit mit Propylenoxid und/oder Ethylenoxid.

Die erfindungsgemäßen Trennmittel werden üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 20, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Reaktivkomponente b) eingesetzt.

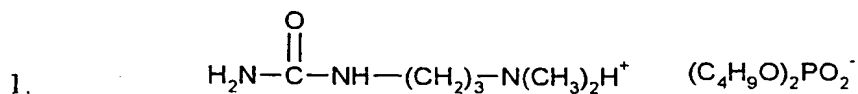
Mit Hilfe der erfindungsgemäßen internen Trennmittel können beispielsweise zellige Polyurethanformkörper im Formschaumverfahren hergestellt werden, indem man in geschlossenen Formen unter Aufschäumen eines Reaktionsgemisches aus Polyisocyanaten, Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen, Wasser und/oder organischen Treibmitteln und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen unter Mitverwendung der obengenannten internen Trennmittel bei Werkzeugtemperaturen von vorzugsweise ca. 60-75°C arbeitet. Die Herstellung von Polyurethanformkörpern ist beispielsweise beschrieben in Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, 3. neu bearbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1993.

5 Die Herstellung entsprechender Naturfasermatten- bzw. Glasfasermatten- verstärkter PUR-Formkörpern aus blähmittelfreien oder fast blähmittelfreien PUR-Reaktionsgemischen erfolgt nach dem Formpreßverfahren bei Werkzeugtemperaturen von ca. 95 bis 135°C.

10 Wie bereits zuvor erwähnt, bewirken die erfindungsgemäßen Trennmittel ein hervorragendes Trennvermögen, ein gutes Fließ- und Tränkungsverhalten bei den Einsatzkomponenten a) und b) zur Herstellung der Polyurethanmassen und neigen nicht zum Aufbau in der Form, d.h. eine Verschmutzung der Form durch sich absetzende Polyurethanmassen wird vermieden.

BeispieleBeschreibung der Rohstoffe

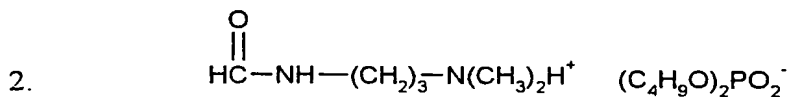
5 1) Erfindungsgemäße Trennkomponenten (TK)



10 Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 145 g (1 mol) 3-Dimethylaminopropylharnstoff bei 30°C:

Säurezahl: 158 mg KOH/g

Fp.: 105°C



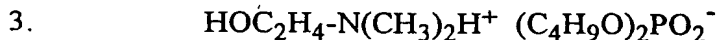
15

Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 130 g (1 mol) 3-Dimethylaminopropylformamid bei 30°C:

Säurezahl: 165 mg KOH/g

Fp.: 35°C

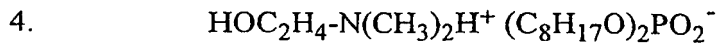
20



Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

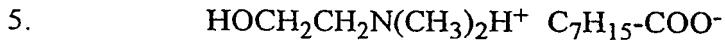
25

Säurezahl: 187 mg KOH/g



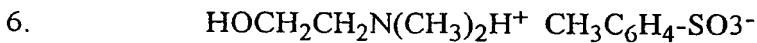
Aus 322 g (1 mol) Bis-2-ethylhexylphosphat durch Zutropfen von 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

5 Säurezahl: 135 mg KOH/g



Aus 144 g (1 mol) 2-Ethylhexansäure und 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

10 Säurezahl: 240 mg KOH/g



Aus 172 g (1 mol) 4-Methylbenzolsulfonsäure und 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

15 Säurezahl: 213 mg KOH/g

II) Polyole

20 Polyol 1

Polyetherpolyol der OH-Zahl 470, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 80 Gew.-Teilen Zucker, 15 Gew.-Teilen Propylenglycol und 5 Gew.-Teilen Wasser.

25 Polyol 2

Polyetherpolyol der OH-Zahl 380, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 45 Gew.-Teilen Zucker, 50 Gew.-Teilen Diethylenglycol, 5 Gew.-Teilen Wasser.

30 Polyol 3

Polyetherpolyol der OH-Zahl 865, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Trimethylolpropan.

Polyol 4

Polyetherpolyol der OH-Zahl 515, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Propylenglycol.

5 Polyol 5

Polyetherpolyol der OH-Zahl 475, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 80 % Zucker und 20 % Propylenglycol.

Polyol 6

10 Polyetherpolyol der OH-Zahl 1000, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Trimethylolpropan.

Polyol 7

15 Polyetherpolyol der OH-Zahl 640, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Ethylendiamin als Starter.

Polyol 8

20 Polyetherpolyol der OH-Zahl 480, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Ethylendiamin als Starter.

Polyol 9

Polyetherpolyol der OH-Zahl 42, hergestellt durch Addition von 86 % Propylenoxid und 14 % Ethylenoxid an Propylenglycol als Starter.

25 III Polyisocyanate

Polyisocyanat, hergestellt durch Umsetzung von Fettsäurepolyester C der DE-OS 2 307 589 zum Prepolymer gemäß Beispiel 1 der DE-OS 2 307 589 mit einem NCO-Gehalt von 28,4 %.

Ausführungsbeispiele

Die Reaktionskomponenten wurden zur Herstellung von dünnwandigen Verklei-
 dungsteilen und Plattenmustern eingesetzt. Die Fertigung erfolgte unter den üblichen
 5 PUR-Verarbeitungsbedingungen.

Die Rohstofftemperaturen bei der Verarbeitung lagen zwischen 25 und 30°C.

Rezeptur 1

Polyol 1	40	Gew.-Teile
Polyol 2	50	"
Polyol 3	10	"
Komp. TK 1	10	"
Dibutylzinndi- laurat (DBTDL)	0,15	"
K-Acetat (25 %ig in DEG)	0,5	"
Polyisocyanat 1	129	"

Ca. 250 g der Rezeptur 1 wurden beidseitig auf eine Naturfasermatte aus Sisal/Flachs
 (1:1) vom Flächengewicht 1000 g/m² aufgebracht und dann in einer Stahlform mit
 einer Fläche von ca. 1 m² bei einer Temperatur von 125-135°C 60-80 sec. auf eine
 15 Wandstärke von 1,8-2 mm verpreßt.

Nach Öffnen der Form war das Formteil ohne Entformungshilfen zu entnehmen. Es
 wurden mehr als 250 Entformungen ohne sichtbaren Formaufbau durchgeführt, eine
 Trennung war bei der ersten Entformung gegeben.

Rezeptur 2

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 2
 verwendet und entsprechend verarbeitet.

Das Formteil verließ die Form mit der ersten Entformung problemlos, es war kein stofflicher Aufbau in der Form nach längerem Produktionslauf festzustellen.

5 **Rezeptur 3**

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 8 Gew.-Teile Komponente TK 3 gelöst und entsprechend verarbeitet.

10 Das Verkleidungsteil verließ die Form problemlos, ein stofflicher Aufbau in der Form war auch nach längerer Laufzeit nicht festzustellen.

Rezeptur 4

15 Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 8 Gew.-Teile Komponente TK 4 verwendet.

Das Formteil trennte etwas ungünstiger aus dem Werkzeug als bei Rezeptur 3, ein Aufbau war nach längerem Produktionslauf nicht feststellbar.

20

Rezeptur 5

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 5 verwendet.

25

Die Türverkleidung verließ das Werkzeug von Anfang an problemlos, ein Aufbau war nach längerer Fertigungsdauer nicht festzustellen.

Rezeptur 6

30

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 6 verwendet.

Die Türverkleidung verließ das Werkzeug problemlos, ein Werkzeugaufbau in der Form war nach längerer Laufzeit nicht feststellbar.

Die guten Verarbeitungseigenschaften der o.a. Rezepturvarianten wurden dadurch unterstrichen, daß in Formen mit teilweisem Aufbau bedingt durch den Einsatz von Rezepturen auf Basis konventioneller interner Trennmittelkompositionen, sofort eine gute Trennungswirkung gegeben war und der Aufbau im Laufe der weiteren Fertigung verschwand.

Weiterhin vorteilhaft war die problemlose Verklebung von Befestigungselementen und Inserts aus Kunststoff. Diese wurden in das Werkzeug eingelegt und während der Formpressung mit der PUR-Matrix verbunden. Abreißtests belegten gute Haftungsergebnisse mit kohäsivem Bruchverhalten.

Alle Formulierungen waren für mindestens 6 Monate lagerstabil und ohne Reaktivitätsabfall.

Verwendete man in den Formulierungen 1 bis 6 gemäß US-PS 4 585 803, Beispiel 3, als Trennmittel 5 Teile Zinkstearat, gelöst in 5 Teile Amin 5 als Löslichkeitsvermittler, so erhielt man zunächst eine klare Lösung, die jedoch innerhalb einer Woche eintrübte, gelierte und in der Viskosität stark anstieg. Sie ließ sich wesentlich schlechter verarbeiten und auf die verwendeten Naturfasermatten auftragen. Auch das Fließverhalten bzw. Durchtränken der Naturfasermatten beim Preßvorgang wurde negativ beeinflusst.

Rezeptur 7

Polyol 3	30	Gew.-Teile
Polyol 6	20	"
Polyol 9	33,5	"
Polyurax SR 242 (Fa. OSi)	2,3	"
Thancat AN 10 (Fa. Air Products)	1,3	"
Essigsäure	0,3	"
Wasser	1,4	"
Baydur Schwarzpaste DN (Fa. Bayer AG)	3,3	"
Komponente TK 4	8	"
Polyisocyanat 1	154	"

Die Rezeptur wurde unter den für die Verarbeitung von Polyurethanrohstoffen üblichen Bedingungen in eine Stahlform der Größe 600 x 1000 x 3 mm eingebracht, die eine Glasmatte des Flächengewichts 600 g/m² als Einlage enthielt. Die Werkzeugtemperatur betrug ca. 75°C. Es resultierte eine Gesamtrohdichte von 950 kg/m³. Die Entformungszeit betrug 120 sec.

Die Formteile waren problemlos mit dem ersten Teil aus der geöffneten Form zu entnehmen, ohne daß es nach größeren Entformungszahlen zu einem Produktaufbau in der Form kam.

Rezeptur 8

Formulierung analog 7, wobei Komponente TK 4 gegen 8 Gew.-Teile durch Erwärmen aufgelöste Komponente TK 1 ausgetauscht wurde.

Die Platte fiel beim Öffnen aus der Form. Ein Aufbau in der Form durch sich allmählich festsetzende Rohstoffe war auch bei hohen Stückzahlen nicht zu beobachten.

Die Nachverarbeitung der hergestellten Formteile, wie Ausschäumen von halbharten PUR-Schaumstoffsystemen, Aufkaschieren von Folien und Dekoren, z.B. auf Basis

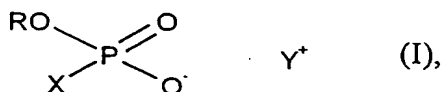
von ABS, PVC, TPO und gesperrten Textilien sowie Verkleben mit geeigneten 2K-PUR-Klebstoffen gelang ohne aufwendige Nachbehandlung problemlos.

- 5 Nach dem Verfahren lassen sich Automobilaußen- und Innenteile wie Türverkleidungen, Sitzschalen sowie Wannen, A-, B-, C-Säulenverkleidungen, Hutablagen, Kofferraumabdeckungen, Schiebedachkassetten, Instrumententafelträger und Motorraumverkapselungen fertigen.

Patentansprüche

1. Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern bestehend aus

- a) Ammonium- oder Metallsalze von Phosphorsäureestern der Formel (I)



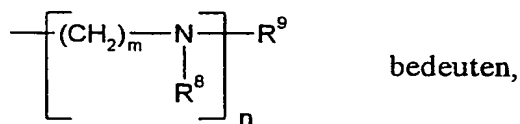
wobei

R für C₁-C₁₀-Alkyl steht,

X OR¹ mit R¹ gleich R oder O-Y⁺ bedeutet und

Y für NH₄ und N(R²,R³,R⁴,R⁵) steht, wobei R² bis R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten, wobei der C₁-C₁₀-Alkylrest durch OR⁶ oder NR⁶R⁷ ein- oder mehrfach substituiert sein kann und R⁶ und R⁷ die Bedeutung für Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl besitzen,

oder wobei R² bis R⁵



worin

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₁₀-Alkyl oder Wasserstoff stehen und

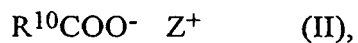
m eine ganze Zahl von 2 bis 4 und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten,

5 oder

Y für Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (Mendelejew) steht,

10 b) Ammoniumsalze von Carbonsäuren der Formel (II)



worin

15

R^{10} für Wasserstoff, C_1 - C_9 -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls durch C_1 - C_3 -Alkylgruppen substituiert sein kann, steht und

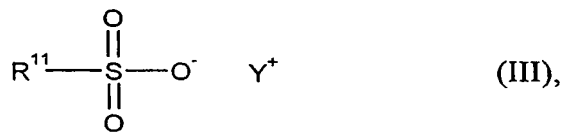
20

Z die Bedeutung für Y besitzt mit Ausnahme der genannten Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

und/oder

25

c) Ammonium- oder Metallsalze von Sulfonsäuren der Formel (III)



30

worin

R^{11} die Bedeutung von R^{10} besitzt und Y die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat.

- 5 2. Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennmittel in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Reaktivkomponente b), eingesetzt werden.
- 10 3. Verwendung der internen Trennmittel nach Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von durch Glasfasern und/oder Naturfasern verstärkten Polyurethanformkörpern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 98/05873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B29C33/60 C08K5/521 C08K5/19 C08G18/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 329 388 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 23 August 1989 see page 3, line 7 - line 16 ---	1-3
A	US 5 389 708 A (KUSUMOTO MASAHIKO ET AL) 14 February 1995 see abstract; claim 1 ---	1-3
A	US 4 876 019 A (MEYER LOUIS W ET AL) 24 October 1989 see claim 1 ---	1-3
A	US 4 220 727 A (GODLEWSKI ROBERT E) 2 September 1980 cited in the application see claim 1 -----	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 January 1999

Date of mailing of the international search report

19.04.99

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

ATTALLA G.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 98/05873

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claim no.: 1 (alternative a)) to 3
2. Claim no.: 1 (alternative b)) to 3
3. Claim no.: 1 (alternative c)) to 3

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claim No.: 1 (alternative a) to 3

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05873

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0329388 A	23-08-1989	AU 2998489 A	17-08-1989
		CA 1320806 A	03-08-1993
		CN 1036269 A,B	11-10-1989
		DE 68919095 D	08-12-1994
		DE 68919095 T	01-06-1995
		JP 1302202 A	06-12-1989
		JP 2725707 B	11-03-1998
		US 5594088 A	14-01-1997
		US 5753730 A	19-05-1998

US 5389708 A	14-02-1995	AU 659522 B	18-05-1995
		AU 3211593 A	05-08-1993
		DE 69309974 D	28-05-1997
		DE 69309974 T	18-12-1997
		EP 0553801 A	04-08-1993
		JP 5306320 A	19-11-1993
		KR 9607268 B	30-05-1996

US 4876019 A	24-10-1989	CA 1269774 A	29-05-1990
		US 5182034 A	26-01-1993
		US 5045591 A	03-09-1991
		US 5051466 A	24-09-1991
		US 5043382 A	27-08-1991
		AU 572829 B	19-05-1988
		AU 2654384 A	10-09-1984
		BR 8405490 A	20-02-1985
		DE 3486289 D	21-04-1994
		DE 3486289 T	07-07-1994
		EP 0119471 A	26-09-1984
		GB 2144136 A,B	27-02-1985
		JP 1092268 A	11-04-1989
		JP 6037590 B	18-05-1994
		JP 6037589 B	18-05-1994
		JP 63270722 A	08-11-1988
		JP 60500418 T	28-03-1985
		JP 63052056 B	17-10-1988
		MX 168172 B	07-05-1993
		WO 8403288 A	30-08-1984
		US 5008033 A	16-04-1991
		US 5011647 A	30-04-1991
		US 5164143 A	17-11-1992
		ZA 8401145 A	30-10-1985

US 4220727 A	02-09-1980	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. .ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05873

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B29C33/60 C08K5/521 C08K5/19 C08G18/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B29C C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 329 388 A (MITSUBISHI TOATSU CHEMICALS) 23. August 1989 siehe Seite 3, Zeile 7 - Zeile 16 ---	1-3
A	US 5 389 708 A (KUSUMOTO MASAHIKO ET AL) 14. Februar 1995 siehe Zusammenfassung; Anspruch 1 ---	1-3
A	US 4 876 019 A (MEYER LOUIS W ET AL) 24. Oktober 1989 siehe Anspruch 1 ---	1-3
A	US 4 220 727 A (GODLEWSKI ROBERT E) 2. September 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 -----	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Januar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19. 04. 99

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

ATTALLA G.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/ 05873

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Anspruch: 1 (Alternative a)) bis 3
2. Anspruch: 1 (Alternative b)) bis 3
3. Anspruch: 1 (Alternative c)) bis 3

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Anspruch 1 (Alternative a)) bis 3

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05873

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0329388 A	23-08-1989	AU 2998489 A	17-08-1989
		CA 1320806 A	03-08-1993
		CN 1036269 A,B	11-10-1989
		DE 68919095 D	08-12-1994
		DE 68919095 T	01-06-1995
		JP 1302202 A	06-12-1989
		JP 2725707 B	11-03-1998
		US 5594088 A	14-01-1997
		US 5753730 A	19-05-1998
US 5389708 A	14-02-1995	AU 659522 B	18-05-1995
		AU 3211593 A	05-08-1993
		DE 69309974 D	28-05-1997
		DE 69309974 T	18-12-1997
		EP 0553801 A	04-08-1993
		JP 5306320 A	19-11-1993
		KR 9607268 B	30-05-1996
US 4876019 A	24-10-1989	CA 1269774 A	29-05-1990
		US 5182034 A	26-01-1993
		US 5045591 A	03-09-1991
		US 5051466 A	24-09-1991
		US 5043382 A	27-08-1991
		AU 572829 B	19-05-1988
		AU 2654384 A	10-09-1984
		BR 8405490 A	20-02-1985
		DE 3486289 D	21-04-1994
		DE 3486289 T	07-07-1994
		EP 0119471 A	26-09-1984
		GB 2144136 A,B	27-02-1985
		JP 1092268 A	11-04-1989
		JP 6037590 B	18-05-1994
		JP 6037589 B	18-05-1994
		JP 63270722 A	08-11-1988
		JP 60500418 T	28-03-1985
		JP 63052056 B	17-10-1988
		MX 168172 B	07-05-1993
		WO 8403288 A	30-08-1984
		US 5008033 A	16-04-1991
		US 5011647 A	30-04-1991
		US 5164143 A	17-11-1992
		ZA 8401145 A	30-10-1985
US 4220727 A	02-09-1980	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)